

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

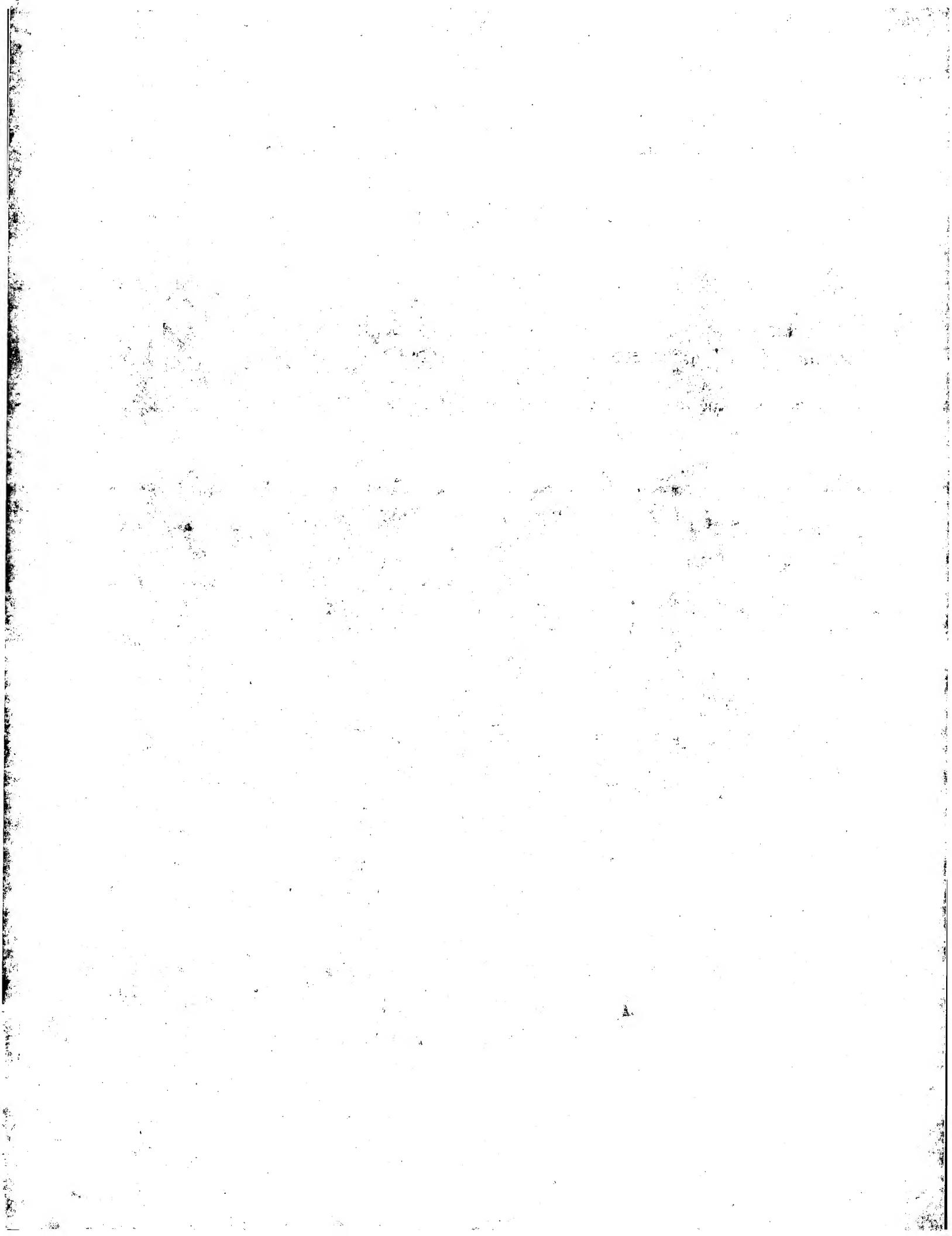
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



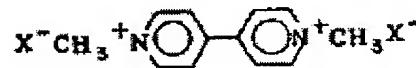
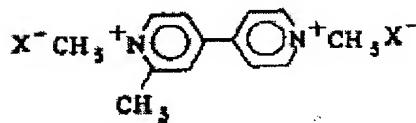
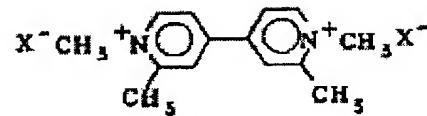
## HERBICIDAL COMPOSITION AND ITS PREPARATION

**Patent number:** JP56118002  
**Publication date:** 1981-09-16  
**Inventor:** FUJIMOTO EINOSUKE; others: 04  
**Applicant:** ASAHI CHEM IND CO LTD  
**Classification:**  
- **international:** A01N43/40; C07D213/22  
- **European:**  
**Application number:** JP19800021544 19800225  
**Priority number(s):**

## Abstract of JP56118002

**PURPOSE:** A herbicidal composition, useful for killing weeds in paddy fields before plowing and pre-emergence treatment of potatoes and sweet potatoes with reduced toxicity, and containing three bipyridinium salts, e.g. 1,1',2,2'-tetramethyl-4,4'-bipyridinium salt, etc. in a specific proportion.

**CONSTITUTION:** A herbicidal composition containing 5-95wt% 1,1',2,2'-tetramethyl-4,4'-bipyridinium salt expressed by formula I (X is organic or inorganic anion), 5-55wt% 1,1',2-trimethyl-4,4'-bipyridinium salt expressed by formula II and 60wt% or less 1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium salt expressed by formula III. The composition is obtained by a novel method of treating 1,1',2,2'-tetramethyl- tetrahydro-4,4'-bipyridyl as a raw material with an aromatic nitro compound in a molar amount of 1-10 times that of the raw material in the presence of water. The composition containing 60wt% or less existing herbicide of formula III exhibits the herbicidal ability almost equal to that of 100% simple substance.



## HERBICIDAL COMPOSITION AND ITS PREPARATION

Patent Number: JP56118002  
Publication date: 1981-09-16  
Inventor(s): FUJIMOTO EINOSUKE; others: 04  
Applicant(s): ASAHI CHEM IND CO LTD  
Requested Patent: JP56118002  
Application Number: JP19800021544 19800225  
Priority Number(s):  
IPC Classification: A01N43/40; C07D213/22  
EC Classification:  
Equivalents: JP1437193C, JP62043963B

---

### Abstract

---

**PURPOSE:** A herbicidal composition, useful for killing weeds in paddy fields before plowing and pre-emergence treatment of potatoes and sweet potatoes with reduced toxicity, and containing three bipyridinium salts, e.g. 1,1',2,2'-tetramethyl-4,4'-bipyridinium salt, etc. in a specific proportion.  
**CONSTITUTION:** A herbicidal composition containing 5-95wt% 1,1',2,2'-tetramethyl-4,4'-bipyridinium salt expressed by formula I (X is organic or inorganic anion), 5-55wt% 1,1',2-trimethyl-4,4'-bipyridinium salt expressed by formula II and 60wt% or less 1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium salt expressed by formula III. The composition is obtained by a novel method of treating 1,1',2,2'-tetramethyl-tetrahydro-4,4'-bipyridyl as a raw material with an aromatic nitro compound in a molar amount of 1-10 times that of the raw material in the presence of water. The composition containing 60wt% or less existing herbicide of formula III exhibits the herbicidal ability almost equal to that of 100% simple substance.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-118002

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
A 01 N 43/40  
C 07 D 213/22

識別記号

府内整理番号  
7055-4H  
7138-4C

⑭ 公開 昭和56年(1981)9月16日  
発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑮ 除草剤組成物およびその製造方法

⑯ 特 願 昭55-21544

⑰ 出 願 昭55(1980)2月25日

⑱ 発明者 藤本栄之助

川崎市川崎区夜光1丁目3番1  
号旭化成工業株式会社内

⑲ 発明者 三角照之

川崎市川崎区夜光1丁目3番1  
号旭化成工業株式会社内

⑳ 発明者 清水俊雄

川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号旭化成工業株式会社内

横山茂雄

川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号旭化成工業株式会社内

⑲ 発明者 志賀正明

川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号旭化成工業株式会社内

㉑ 出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜1丁目2番6  
号

㉒ 代 理 人 弁理士 青木朗

外3名

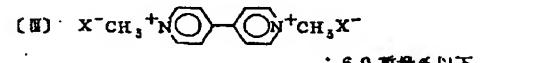
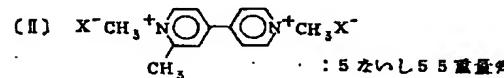
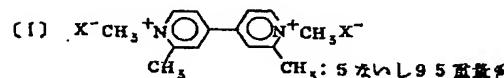
明細書

1. 発明の名称

除草剤組成物およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 以下に示す式(I)、(II)および(III)の化合物を下記割合で含んで成る毒性の低減された除草剤組成物。



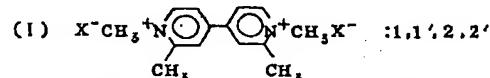
(式中、Xは無機又は有機のアニオン基を表わす。)

2. 1,1',2,2'-テトラメチル-4,4'-ビピリジリウム塩(以下、単にDMPQといいう)

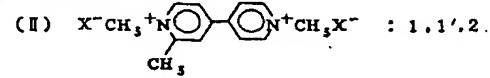
芳香族ニトロ化合物で処理することを特徴とする除草剤組成物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

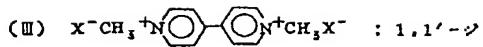
本発明は除草剤の組成物およびその製造方法に関する。更に詳しく云えば、本発明は三つのビピリジリウム塩を特定の割合で含んで成る毒性の低減された除草剤組成物およびその製造方法に関するものである。本発明の組成物を構成する前記三つの化合物は、それぞれ、以下に示す式(I)、(II)および(III)で示される化合物である。



-テトラメチル-4,4'-ビピリジリウム塩(以下、単にMPQといいう)



-トリメチル-4,4'-ビピリジリウム塩(以下、単にMPQといいう)



メチル-4,4'-ビピリジルウム塩(以下、単にPQという)

本発明の除草剤組成物は、これらの三成分を、それぞれ、DMPQ([I])5ないし95重量%、好ましくは5ないし40重量%、MMPQ([II])5ないし55重量%、好ましくは30~50重量%およびPQ([III])60重量%以下、好ましくは50重量%以下(合計100重量%)の割合で含んで成る。

上記式([I])、([II])および([III])において、 $X^-$ はアニオン基、例えばハロゲン原子、硫酸基、重硫酸基、メチル硫酸基、亜硫酸基、硝酸基、亜硝酸基、リン酸基、リン酸水素基、リン酸二水素基、ピロリン酸基、ベンゼンスルファン酸基、又はP-トルエンスルファン酸基等の無機又は有機アニオンを表わすが、この基については後に更に詳しく述べる通りである。

(3)

統いてそれを四級化する方法であり、全く非工業的な方法であってわれわれの興味を引くものではない。

本発明に従えば、従来全く知られていなかった方法により、即ち1,1',2,2'-テトラメチル-テトラヒドロ-4,4'-ビピリジルを原料化合物とし、これを水の存在下に原料化合物の1~10倍モル量、好ましくは1~5倍モル量の芳香族ニトロ化合物で酸化処理することによって、DMPQ、MMPQおよびPQから成る組成物を製造することができる。

原料として使用する1,1',2,2'-テトラメチル-テトラヒドロ-4,4'-ビピリジルは $\alpha$ -ピコリン(別名2-ピコリン又は2-メチルピリジン)を塩化メチル又はジメチル硫酸等で四級化し、更に電解還元二量化することによって得ることができ、 $\alpha$ -ピコリンはピリジンの製造工程から工業的に副生する極めて安価な物質であって本発明の経済性の大きな特徴となっている。

本発明を実施するに当って使用する酸化剤は芳

特開昭56-118002(2)

本発明組成物の成化合物であるPQは既に有用な除草剤として知られているが、残念なことに毒性が強く使用する場合には事故防止のため細心の注意と対策を払う必要があった。

本発明者等は既存の除草剤であるPQのかかる問題点を払拭し、薬効を高く維持したままその毒性を低減せしめた除草剤組成物を提供すべく鋭意研究を経た結果、その目的を達成し、またその新しい製造方法を発明するに至った。

本発明組成物の他の構成化合物であるDMPQおよびMMPQは既に米国特許第3340041号明細書に記載されている通り公知物質であるが、その明細書によれば、対応するピピリジル化合物の四級化反応によって前記二つの塩を合成できるという記載があるのみで、その薬効および工業的な全般にわたる製造工程の示唆は見られない。更にMMPQに関してはAust. J. Chem., 30巻657~662ページ(1977年)の中に合成法が詳細に述べられているが、4,4'-ビピリジルをメチルリチウムによって2の位置をメチル化し、

(4)

香族ニトロ化合物のみならずキノン類および不飽和カルボン酸等の有機酸化剤であっても良いが、これらを用いた場合得られるDMPQ、MMPQおよびPQ等が不溶性となって反応系に析出し、後の処理工程が困難となったり、また酸化剤の還元体が生成する塩の対アニオンになるために回収が複雑となったりする。これに対し、芳香族ニトロ化合物を使用する場合にはかかる不都合な現象は全く発生しない。

本発明者等の認めたところによると、ある種の芳香族ニトロ化合物は単独では1,1',2,2'-テトラメチル-テトラヒドロ-4,4'-ビピリジルを酸化する能力に乏しく、工業的利用価値が殆んどないにもかかわらず、驚くべきことには反応系中に水が共存することにより、その酸化能力が飛躍的に向上する。更に反応系に水を共存させることのもう一つの有利な点は、生成するDMPQ、MMPQおよびPQの塩の対アニオンがすべて水酸基になることであり、従って後の精製工程が極めて単純且つ容易になり、また同時に酸化剤の回

(5)

—4—

(6)

収率利用も容易になることである。

本発明方法において酸化剤として使用する芳香族ニトロ化合物は、ニトロベンゼン、ニトロトルエン、ニトロキシレン、クロルニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、ニトロアニリン、ニトロプロモベンゼン、ニトロニトロベンゼン、ニトロビフェニル、ニトロフェネトール、ニトロフェノールナトリウム、ニトロベンジルアルコール、ニトロベンジルクロリド、ニトロベンズアミド、ニトロベンゼンスルフォン酸ナトリウム、ニトロベンジトリル、ニトロナフタリン、ニトロアンスラセン、ニトロトルイジン、ニトロチアニソール、ニトロアニソール、ニトロスチレン、ニトロスチルベン、ニトロジフェニールアミン、ニトロメチルアニリン、ニトロシメン、ニトロクメン、ニトロ安息香酸ナトリウム、ニトロアントラキノン、ニトロアセトアニド、およびこれらのオルト、メタ、パラ異性体等である。ベンゼン核もしくは側鎖にスルホン酸基、カルボキシル基、およびフェノール性水酸基等の酸性基を有する芳香族

(7)

ソブロビルエーテル、ローブチルエーテル、ローキシリエーテル、アニソール、エチルフェニルエーテル、エチルベンジルエーテル、フラン、2-メチルフラン等のエーテル類、塩化メチレン、塩化エチレン、トリクロロエタン、トリクロロエテン、オーコロロエタン、テトラクロロエタン等の低級ハロケン化炭化水素類、ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキサノール、ヘプタノール、シクロヘキサノール等の炭素数4以上の水に非混和性のアルコール類である。

これらの溶剤は単独あるいは混合して用いることが出来る。

反応系には水を存在させることが必要であり、水が存在しない場合は反応収率が著しく低下する。上記反応溶剤は水と均一に混和するものであっても良いが、水と非混和性のものが好ましい。水と非混和性の溶剤を用いる場合には、十分に攪拌混和して二相を均一に分散させつつ反応させるのが良い。反応終了後攪拌を停止し静置するとただちに水相と有機相に分離し、生成したDMPQ、

ニトロ化合物を用いると目的の反応以外の副反応を惹起し収率が低下するので好ましくない。

反応は通常、1,1',2,2'-テトラメチル-テトラヒドロキシ-4,4'-ビビリジルおよび芳香族ニトロ化合物を溶解するような溶剤を用いて行なうのが好都合である。適當な溶剤の例としては、たとえばローベンタン、ローヘキサン、ローヘプタン、ローオクタン、ローノナン、ローデカン、イソベンタン、イソヘキサン、イソヘプタン、イソオクタン、石油エーテル、灯油、ガソリン等の飽和炭化水素類、シクロベンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキセン、1,3-シクロヘキサジエン等の環状炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシリレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、クロルトルエン、エチルメチルベンゼン、ヘミメリテン、キメン、ブソイドキュメン、メシナレン、プロムベンゼン、アニリン、メチルアニリントリル、クロルアニリン、ベンゾニトリル等の芳香族炭化水素類、ジエナルエーテル、イ

(8)

MMPQおよびPQのヒドロキシ塩は殆んど水相中に存在し、副生成物および過剰の酸化剤は殆んど有機相に存在するので、生成物の分離精製が容易になると共に、生成物が反応系から除外されることからその変質が防止出来て高い収率を達成できる。

反応系に多量の酸素が存在すると、目的以外の副反応を起し、収率が低下するので酸素は予め除去し窒素等の不活性ガス下でシールしながら反応させなければならないが、微量の酸素は反応を促進する作用もあるので完全に酸素を除く必要はない。

本発明の反応の最大の特徴は使用する芳香族ニトロ化合物の添加量によって生成するDMPQ、MMPQおよびPQの組成比が大きく変化することである。

酸化剤としてニトロベンゼンを用いる場合を例にとって述べると、原料の1,1',2,2'-テトラメチル-テトラヒドロ-4,4'-ビビリジルに対して5倍モル量を超える量のニトロベンゼンを使用す

(9)

—5—

(10)

て1倍モル量から10倍モル量、更に好ましくは1倍モル量から5倍モル量の間である。

反応系に使用する水は反応に関与するだけでなく、生成物の抽出剤としても作用している。水は溶剤に対して重量比で1倍以上、好ましくは10倍以上の量で使用する。なお、30倍以上の量で使用しても害にはならないが効果はあまりない。

水の使用量を原料の1,1',2,2'-テトラメチル-テトラヒドロ-4,4'-ビピリジルに対して云々モル比で200ないし500である。最も好ましくは500ないし200である。水を多量に使用しても害はないが効果は期待できない。

原料の1,1',2,2'-テトラメチル-テトラヒドロ-4,4'-ビピリジルは予め溶剤に溶解させて使用するのが好ましく、その濃度は0.1mol/lないし3mol/lの範囲が望ましい。もちろんこの範囲外で実施しても良いが、効果および経済性の点で期待出来ない。

酸化剤である芳香族ニトロ化合物にニトロベンゼンを選ぶ場合には、ニトロベンゼンは1,1',2,2'-

## (12)

の際に、反応で得られたこれ等の組成の構成比に変化は生じない。

このようにして精製された目的物は、所定の無機酸又は有機酸によって樹脂から脱着溶離させ回収することが出来、そして、必要ならば、この際にもまた溶離速度の差によって更に精製することができる。

溶離のために使用する酸によって、得られる目的物塩の対アニオンは異なるが、たとえば塩酸を用いれば目的物は塩化物の塩として溶離するし、ベセンスルファン酸を使えばベンセンスルファン酸塩として得られる。

本説明の方法によって得られる塩組成物の対アニオンとしては、このように精製操作に際して使用する溶離酸を任意に選ぶことによって、自由に変えることが出来るが、例えば塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、硫酸基、メチル硫酸基、硝酸基、リン酸基、炭酸基、シアン酸基、チオシアノ酸基、ケイフ化水素酸基、ホウフ化水素酸基、ベンセンスルファン酸基、アルキルスルフ

ると、主反応の脱水素反応以外にも、2又は2'位置のメチル基の離脱反応が起こり易くなり、従って生成物としてはP Q およびM M P Q の割合が増大し、D M P Q の含有率が低下する傾向にある。また原料に対して1倍モル量未満のニトロベンゼンを使用すると、メチル基の離脱反応が抑制され、従って生成物は殆んどがD M P Q であり、残りは少量のM M P Q を含むのみでP Q も痕跡量認められるに過ぎなくなる。

このように製造工程において、酸化剤の添加量を変化させることによって生成物の組成比を制御し、本説明の除草剤組成物の特徴を發揮させることが出来るのである。

酸化剤の添加量が多すぎるとP Q の含有率が増大し、毒性低減の目標が達成出来なくなり、また酸化剤の添加量が小さすぎるとD M P Q の含有率が多くなり、効果の維持が困難となると共に反応収率も低下し経済的に不利となる。最も好ましい酸化剤の使用量は原料である1,1',2,2'-テトラメチル-テトラヒドロ-4,4'-ビピリジルに対し

## (11)

テトラメチル-テトラヒドロ-4,4'-ビピリジルを酸化することにより自身は還元され、大部分はアゾキベンゼンとなり、また微量のアベンゼンやアニリンとなる。

反応は大気圧下室温で短時間内に完結するが、所望ならば-10℃から100℃の温度範囲、および1気圧から50気圧の圧力範囲を適用することも出来る。

反応生成物は通常、組成不明の少量の副生成物との混合物として得られ、目的物を純度よく取り出すためには、精製回収処理を行なう必要がある。精製方法としては、たとえば反応によって得られたD M P Q 、M M P Q およびP Q のヒドロキシ塩をカチオン型イオン交換樹脂、特に好ましくは弱酸性型イオン交換樹脂に吸着せしめる際に吸着強度の差によってイオン性副生物と分離精製することが出来る。この場合に非イオン性の副生成物が未吸着のまま分離除去出来ることはいうまでもない。尚、D M P Q 、M M P Q およびP Q の間に吸着強度の差は殆んどないので、この精製処理操作

## (13)

## -6-

## (14)

メン酸基、安息香酸基、クエン酸基、フマル酸基、りんご酸基、マレイン酸基、サリチル酸基、コハク酸基、トリクロル酢酸基、トリフルオロメタンスルホン酸基等が選ばれる。対アニオンとして特に好ましいものは、塩素イオン、臭素イオン等のハロゲンイオン、硫酸基、メチル硫酸基、硝酸基等である。

本発明の方法は、反応生成物である前記三つの組成成分の合計として理論値の60%またはそれ以上の高い收率で実施することが出来、工業的に極めて有利な方法であると云える。

本発明の製造方法によって得られる組成物は、構成成分の一つである既存除草剤P・Qの含有率が60%以下であるにもかかわらず、P・Q 100%の単体の殺草能力とほぼ同等の薬剤効果を示す。

更にまた本発明の組成物は構成成分の中にP・Qを含んでいる場合においても著しく毒性が低いことが判明している。例えばP・Qを50%含有している組成物の急性毒性はP・Q単独のそれよりも2倍以上はるかに大巾に改善されていて、相加平均

特開昭56-118002(5)  
の計算から予想される以上に毒性が低減していることは驚くべきことである。

このようにして製造した本発明の除草剤組成物は一般に水溶液として使用され、散布または噴霧の方法によって施用する。また他の除草剤と混合して使用することも出来、その際は、水溶液としてだけでなく、水和剤、粒剤、乳剤および粉剤の剤型で用いられる。

殺虫剤や殺菌剤と混合して使用することは、本発明組成物が非選択性の殺草性を示すことから、対象作物に直接散布すると葉害を起すので避けた方がよいが、土壤処理剤として用いることによって直接作物の茎葉に散布しないならばこの限りではない。製剤においては雑草への付着性を向上させるために界面活性剤や緩衝剤を用いても、もちろんよく、その方が好ましい。

本発明の除草剤組成物の使用対象としては、水田の耕起前雑草枯殺、馬鈴薯および甘藷の発芽前除草処理、トマト、きゅうり、ナス等の移植後の除草処理等に用いられる。

(15)

本発明の除草剤組成物の散布使用量は10アール当たり約75gが好ましいが、一般に50gから750gの範囲がよい。これより多く使用しても土壤に吸着されるだけで効果はそれ以上期待出来ず、これより少くないと殺草効果が低下する。

使用に際しての濃度は、製剤を稀釈して約0.05重量%にするのが標準であるが、0.03重量%から0.5重量%の範囲で使用してもよい。これより濃くても効果は特に向上せず、また薄い場合には殺草効果が低下する。また稀釈水量をあまりに少量にすると雑草への均一な散布が困難となり、またあまりに多くすると散布液が稀薄となり効果が低下する。一般に稀釈水量は10アール当たり100gないし300gであり、好ましい範囲は150gないし200gである。

次に、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

#### 実施例1

トルエン30mlに溶解した10mmolの1,1'-

(16)

2,2'-テトラメチル-テトラヒドロ-4,4'-ビビリジルを、60mmolのニトロベンゼンと300mlの水がよく攪拌されているフラスコに少しづつ、30分間で滴下し、滴下終了後さらに30分間反応を続けた。攪拌は長さ4cmのマグネットミキサーを用い、回転数は300rpmで行なった。反応は室温および常圧下で実質的に空気を遮断しながら行なった。反応終了後攪拌を停止し、反応液をトルエン層と水層に分離させ、水層だけをアクリル酸を主成分として製造された弱酸性カチオン樹脂に通し反応生成塩を吸着させた。

これを更に0.05N-HCl溶液でpH3ないし6の間で調整しながら溶離し、高速液体クロマトグラフィーにより生成した各成分を定量した。

生成したそれぞれの塩の比率はDMPQが8%、MMPQが45%、そしてP・Qが47%であり、それ等の合計の原料に対する收率は93.5%であった。

#### 実施例2

使用するニトロベンゼンだけを20mmolに変

(17)

—7—

(18)

反応の収率は90.4%であり、生成した組成物の比率はDMPQが30%、MMPQが46%、そしてPQが24%であった。

#### 実施例5

ジエチルエーテル1.5mlに溶解した1.5mmolの1,1',2,2'-テトラメチル-テトラヒドロ-4,4'-ビビリジルを、2.25mmolのジニトロベンゼンと300mlの水がよく攪拌されているフラスコに少しづつ、30分間で滴下し、滴下終了後さらに30分間反応を続けた。

反応の収率は68.0%であり、生成した組成物の比率はDMPQが83%、MMPQが17%、そしてPQは痕跡量であった。

#### 実施例6

実施例1、2および4で合成した本発明の組成物および比較例としてPQ、MMPQおよびDMPQ (MMPQおよびDMPQは上記実施例2で得た組成物をカラムクロマト分別によって純粋に精製したものを使用) 単独化合物をそれぞれ水で希釈

(20)

えた以外は、すべて実施例1と同様の方法で反応を行なったところ、収率は87.3%であった。また生成した組成物の比率はDMPQが62%、MMPQが35%、そしてPQが3%であった。

#### 実施例3

使用するニトロベンゼンだけを1.2mmolにえた以外は、すべて実施例1と同様の方法で反応させたところ、収率は75.2%であった。また生成した組成物の比率はDMPQが91%、MMPQが9%、そしてPQは痕跡量であった。

#### 実施例4

n-ヘキサン20mlに溶解した1.0mmolの1,1',2,2'-テトラメチル-テトラヒドロ-4,4'-ビビリジルを、3.0mmolのニトロアニソールと200mlの水がよく攪拌されているフラスコに少しづつ、30分間で滴下し、滴下終了後さらに30分間反応を続けた。

攪拌の方法、反応の基本的な条件および反応生成物の精製回収法はすべて実施例1と同様に行なった。

(19)

し0.05%とし、また界面活性剤としてツイーン20を0.02%になるように添加して調合した溶液を、表1に示すような雑草がそれぞれ主として繁茂している広さ2mの試験区に所定の量を均一に噴霧した。

噴霧処理後1週間経って残存している雑草を刈り取り風乾重量を測定し、殺草率を計算した。殺草率は次式によって算出した。

$$\text{殺草率} = \frac{\text{無処理区乾燥重量} - \text{処理区乾燥重量}}{\text{無処理区乾燥重量}} \times 100(\%)$$

表1に示されるように、本発明の組成物は既存除草剤に対して十分な殺草効果を有していると云える。また組成中のPQ成分が減少すると共に、やや殺草効果は低下するものの使用量を増やすことによって補うことが出来る程度であり、実用上それほど支障を来たさない。

以下余白

(21)

-8-

表1. 本発明組成物の殺草効果

試料	組成比(%)			散布量	殺草率(%)									
	DMPQ	MMPQ	PQ		メビシャ テップウ ナ	スマメノ チップウ ナ	チカラシ ナ	コナギ ナ	ハコベ ナ	タケ ナ	カタバミ ナ	ツメクサ ナ	ヤシヤシ ナ	スヤナ ナ
比較例 (PQ)	-	-	100	150	100	100	92	100	100	65	48	86	87	44
比較例 (MMPQ)	-	100	-	150	100	98	90	100	95	63	50	80	85	94
比較例 (DMPQ)	100	-	-	150	43	47	42	51	49	37	32	42	46	62
実施例1による組成物	8	45	47	150	100	100	89	96	95	67	55	82	88	96
実施例4による組成物	30	46	24	150	92	90	85	91	93	58	52	84	90	93
実施例2による組成物	62	35	3	150	73	81	70	76	72	35	37	64	77	79
				200	95	92	84	95	91	47	49	85	86	89

(22)

## 実施例7

実施例1, 2, 3および4で合成した本発明の組成物と比較例としてPQ単独化合物の経口投与による急性毒性LD<sub>50</sub>をマウスおよびビーグル犬で測定したところ、表2に示すように本発明組成物の毒性が極めて低減していることを見出すると共に、表2の計算値と比較して判るように低減の程度が相加平均から予想される値をはるかに超えた卓越したものであることを確認した。

以下余白

表2. 本発明組成物の急性毒性値

試料	組成比(%)			急性毒性実測値		急性毒性計算値(*)	
	DMPQ	MMPQ	PQ	マウス ル犬 (a)	ビーグ ル犬 (a)	マウス ル犬 (a)	ビーグ ル犬 (a)
比較例 (PQ)	-	-	100	210	40	-	-
実施例1による組成物	8	45	47	970	320	447	85
実施例4による組成物	30	46	24	1500 以上	600 以上	875	187
実施例2による組成物	62	35	3	1500 以上	600 以上	-	-
実施例3による組成物	91	9	痕跡	1500 以上	600 以上	-	-

(\*) DMPQおよびMMPQの毒性が全くないものと仮定した最も厳しい条件で、PQの成分が単にその成分含有量まで摂取されたものとして計算した値である。

